

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-331792

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 41/26  
B29C 41/28  
// B29K 79:00  
B29L 7:00  
C08L 79:08

(21)Application number : 2003-128853

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.2003

(72)Inventor : KOKUNI MASAHIRO  
SUEHIRO MORITSUGU

## (54) MANUFACTURING PROCESS OF POLYIMIDE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for manufacturing a polyimide film which is freed from strain and anisotropy of the film and has excellent dimensional stability.

SOLUTION: A solution, which has dissolved a polyamic acid that is a precursor of a polyimide or a polyimide in a solvent, is applied on an endless belt or a drum continuously and dried until a self-supporting nature develops, then the both ends of this gel film are fixed, and first, the distance between the fixed ends is established so that the film width may be made successively smaller. Next, after the distance between the fixed ends is set so that the film width may become successively larger, the distance is further set so that the film width may dwindle or become constant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

**Japanese Unexamined Patent Publication  
No. 331792/2004 (*Tokukai* 2004-331792)**

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See also the attached English Abstract.

[0008]

[EMBODIMENTS]

The present invention is characterized in that: in an oven, a distance between fixed ends is set so that a film width is decreased serially, then the distance is set so that the film width is increased serially, and then the distance is set so that the film width is decreased serially or the film width is constant. For example, if a polyamic acid solution is heated on a supporter and then a gel film stripped from the supporter is continuously heated up to approximately 100 to 500°C, the film contracts in the first half of the heating (approximately at 100 to 250°C) and extends in the second half of the heating (approximately at 250 to 500°C). Therefore, if the film width is decreased when the film contracts, it is possible to prevent

distortion of the film, and if the film width is increased when the film extends, it is possible to prevent distortion of the film, too. Note that, because the size of the film changes by increasing the film width, it is important to serially decrease the film width or to make the film width constant in a last process, thereby reducing the change in the size of the film.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-331792

(P2004-331792A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

|                                     |            |             |
|-------------------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | F I        | テーマコード (参考) |
| C08J 5/18                           | C08J 5/18  | 4F071       |
| B29C 41/26                          | B29C 41/26 | 4F205       |
| B29C 41/28                          | B29C 41/28 |             |
| // B29K 79:00                       | B29K 79:00 |             |
| B29L 7:00                           | B29L 7:00  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く |            |             |

|           |                              |           |                                |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-128853 (P2003-128853) | (71) 出願人  | 000219266                      |
| (22) 出願日  | 平成15年5月7日 (2003.5.7)         |           | 東レ・デュポン株式会社                    |
|           |                              |           | 東京都中央区日本橋本町一丁目1番1号             |
|           |                              | (74) 代理人  | 100104950                      |
|           |                              |           | 弁理士 岩見 知典                      |
|           |                              | (72) 発明者  | 小園 昌宏                          |
|           |                              |           | 愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・            |
|           |                              |           | デュポン株式会社東海事業場内                 |
|           |                              | (72) 発明者  | 末廣 盛嗣                          |
|           |                              |           | 愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・            |
|           |                              |           | デュポン株式会社東海事業場内                 |
|           |                              | Fターム (参考) | 4F071 AA60 AA86 BA02 BB02 BC01 |
|           |                              |           | 4F205 AA40 AC05 AG01 AH33 AH36 |
|           |                              |           | AM32 AR12 GA07 GB02 GC02       |
|           |                              |           | GC07 GN08                      |

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 フィルムの歪みや異方性を解消し、かつ寸法安定性に優れたポリイミドフィルムを製造する方法の提供。

【解決手段】 ポリイミド前駆体であるポリアミック酸またはポリイミドを溶剤中に溶解した溶液をエンドレスベルトまたはドラム上に連続的に塗布し、自己支持性がでるまで乾燥した後、このゲルフィルムの両端を固定し、まずフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定し、次にフィルム幅を順次大きくするように固定端間距離を設定した後、さらにフィルム幅を順次小さくするかあるいはフィルム幅が一定になるように固定端間距離を設定する

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸またはポリイミドを溶剤中に溶解した溶液をエンドレスベルトまたはドラム上に連続的に塗布し、自己支持性がでるまで乾燥した後、このゲルフィルムの両端を固定し、フィルム幅を変更しながら加熱炉中を搬送することによりポリイミドフィルムとするポリイミドフィルムの製造方法において、まずフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定し、次にフィルム幅を順次大きくするように固定端間距離を設定した後、さらにフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 2】

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸またはポリイミドを溶剤中に溶解した溶液をエンドレスベルトまたはドラム上に連続的に塗布し、自己支持性がでるまで乾燥した後、このゲルフィルムの両端を固定し、フィルム幅を変更しながら加熱炉中を搬送することによりポリイミドフィルムとするポリイミドフィルムの製造方法において、まずフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定し、次にフィルム幅を順次大きくするように固定端間距離を設定した後、さらにフィルム幅が一定になるように固定端間距離を設定することを特徴とするポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 3】

前記エンドレスベルトまたはドラムが加熱されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルムの歪みや異方性を解消し、かつ寸法安定性に優れたポリイミドフィルムを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリイミドフィルムは、その優れた耐熱性・耐溶剤性・電気絶縁性などを生かして種々の用途に広く用いられており、とりわけ半導体や実装回路基板用途に幅広く使用されている。

## 【0003】

ポリイミドフィルムの代表的な素材は、ピロメリット酸二無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるポリイミドである。このポリイミドは機械的・熱的特性のバランスに優れた構造であり、汎用の製品として広く工業的に用いられているが、表面の接着性が乏しいことが問題となっている。

## 【0004】

一方、ポリイミドフィルムは、通常前駆体としてのポリアミック酸をイミド化する工程を踏むが、ポリアミック酸を十分イミド化するためには高温での加熱が必要である。また、フィルムとしての靱性を付与するためには、十分な分子鎖間のパッキングを発現する必要がある、そのためにも高温で加熱する必要がある。しかしながら、高温で加熱した場合には、フィルムに歪みが生じ、平面性の良いフィルムを得ることができないという問題があった。このような歪みをなくすためには、フィルムの幅方向両端を固定しているピンやチャックなどの間隔を広げてやることが有効であるが、これらの方法では、フィルムが幅方向にのみ延伸され、出来上がったフィルムには顕著な異方性を生じることになる。これについては、フィルムの進行方向にも延伸を加えることで、異方性を修正することが原理的には可能であるが、フィルムの進行方向への延伸は工業的には困難であり、設備も大掛かりとなり、製造コスト高になるという問題があった。しかしながら、歪みや異方性があると、表面の接着性がますます乏しくなるという問題が生じることになる。

このような問題を解決する従来手段としては、ガラス転移温度を有するポリイミドを用い、加熱前半でフィルム幅を順次小さくし、加熱後半でフィルム幅を順次大きくすることに



より歪みをなくす方法（例えば特許文献1参照）などが検討されている。この方法は、加熱前半ではフィルムが収縮し、加熱後半では逆にフィルムが伸びる傾向を利用している。しかしながらこのような方法では、フィルムの歪みや異方性は緩和できるが、逆に寸法変化を生じやすいという欠点を有していた。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-290401号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、かかるポリイミドフィルムの歪みや異方性を解消し、かつ寸法安定性の優れたポリイミドフィルムの製造方法を提供することにある。 10

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸またはポリイミドを溶剤中に溶解した溶液をエンドレスベルトまたはドラム上に連続的に塗布し、自己支持性がでるまで乾燥した後、このゲルフィルムの両端を固定し、フィルム幅を変更しながら加熱炉中を搬送することによりポリイミドフィルムとするポリイミドフィルムの製造方法において、まずフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定し、次にフィルム幅を順次大きくするように固定端間距離を設定した後、さらにフィルム幅を順次小さくするかあるいはフィルム幅が一定になるように固定端間距離を設定することを特徴とする。 20

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、加熱炉内でまずフィルム幅を順次小さくするように固定端間距離を設定し、次にフィルム幅を順次大きくするように固定端間距離を設定した後、さらにフィルム幅を順次小さくするかあるいはフィルム幅が一定になるように固定端間距離を設定することである。例えば、ポリアミック酸溶液を支持体上で加熱した後に支持体より引き剥がしたゲルフィルムを100～500℃程度まで連続的に加熱した場合、加熱前半（100～250℃くらい）ではフィルムは収縮し、加熱後半（250～500℃くらい）ではフィルムは伸びる。したがって、フィルムが収縮する際にフィルム幅を小さくすることでフィルムの歪みを抑え、逆にフィルムが伸びる際にフィルム幅を大きくすることで、やはりフィルムの歪みを抑えることが可能となる。但し、フィルム幅を大きくすることで寸法変化が生じるので、最後にフィルム幅を順次小さくするかあるいはフィルム幅が一定になるようにすることで寸法変化を軽減することが重要である。 30

【0009】

フィルム幅変更の割合に関しては、ポリイミドの種類によって収縮や伸びの割合が異なるので一概に言えないが、好ましくは0.10～10.0倍であり、より好ましくは0.20～5.0倍であり、最も好ましくは0.50～2.0倍である。

【0010】

ここで、フィルム幅を大きくする場合には1.001～10.0倍、より好ましくは1.01～5倍、最も好ましくは1.1～2.0倍である。また、フィルム幅を小さくする場合には、0.10～0.99倍、より好ましくは0.20～0.95倍、最も好ましくは0.50～0.90倍である。このようなフィルム幅の変更により、フィルムの幅方向の延伸倍率が0.25～4.0、好ましくは0.5～2.0になるように制御することで、寸法安定性に優れたフィルムを得ることができる。 40

【0011】

フィルム幅の変更に伴い、フィルムの搬送による張力を調整し、フィルムを縦方向に0.5～2.0倍程度延伸倍率にすることも好ましい。

【0012】

本発明において、ポリアミック酸またはポリイミドについては、フィルム形成できるもの 50

であれば特に限定されないが、好ましくは以下に示す酸二無水物とジアミンとから合成されるポリアミック酸及びポリイミドが挙げられる。

(1) 酸二無水物

ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ピリジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 5, 6-ヘキサヒドロナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロ-1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物など。

(2) ジアミン

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、ベンチジン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 3'-ジアミノジフェニルサルファイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 6-ジアミノピリジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、3, 3'-ジクロロベンチジン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィノキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)フェニルホスフィノキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジメチル-3', 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシベンチジン、2, 4-ビス(p-β-アミノ-tert-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-アミノ-tert-ブチルフェニル)エーテル、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3-ジアミノアダマントタン、3, 3'-ジアミノ-1, 1'-ジアミノアダマントタン、3, 3'-ジアミノメチル1, 1'-ジアダマントタン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、3-メトキシヘキサエチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 12-ジアミノオクタデカン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、4-アミノフェニル-3-アミノベンゾエートなど。

## 【0013】

これらのポリアミック酸およびポリイミドを合成する際に用いる溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられるが、これらに限定されない。また、ポリイミドを合成する際には、第三級アミン類に代表される各種触媒、有機カルボン酸無水物に代表される各種脱水剤などを適宜使用してもよい。

## 【0014】

ポリイミド前駆体であるポリアミック酸またはポリイミドを溶剤中に溶解した溶液をエンドレスベルトまたはドラム上に連続的に塗布して乾燥する場合、エンドレスベルトまたはドラム上で自然に乾燥してもよいが、エンドレスベルトまたはドラムをある程度加熱しておき、この熱によりフィルムに自己支持性がでるまで乾燥することが好ましい。エンドレスベルトまたはドラムの加熱温度としては30~200℃が好ましく、より好ましくは50~150℃である。加熱温度が低すぎるとフィルムに自己支持性が出るまで長時間必要となり、逆に加熱温度が高すぎるとこの段階でフィルムに歪みや異方性が生じてしまう。

## 【0015】

次に、フィルムの両端を固定する方法としては、ピンに突き刺す方法やチャックなどで加える方法などが挙げられるが、これらに限定されない。両端固定の際には、あらかじめフィルムのエンドレスベルトやドラムから剥離しておくのが好ましいが、場合によってはエンドレスベルトやドラムの上にある状態で両端固定してもよい。

## 【0016】

フィルム幅を変更しながら加熱炉中を搬送する際の加熱炉の温度としては、50~650℃の温度範囲が挙げられる。好ましくはこの50~650℃の温度に勾配を設け、加熱炉前半では比較的低い温度(50~200℃)で加熱し、加熱炉後半では比較的高い温度(300~650℃)で加熱するのがよい。さらに好ましくは、加熱炉前半では比較的低い温度(50~200℃)で加熱し、次に加熱炉中央部では150~450℃で加熱し、加熱炉後半では比較的高い温度(300~600℃)で加熱するのがよい。加熱炉前半の温度範囲としては100~150℃がより好ましく、加熱炉後半の温度範囲としては350~550℃がより好ましい。

## 【0017】

本発明により製造されるポリイミドフィルムの厚みとしては、0.1~250 $\mu$ m、より好ましくは1~180 $\mu$ mである。フィルムは帯状の連続したものでもよく、適当な長さで裁断されたものでもよい。

## 【0018】

## 【実施例】

以下に、実施例により本発明をさらに説明するが、実施例におけるポリイミドフィルムの寸法安定性の評価は、次の方法により行った。

## 【0019】

ポリイミドフィルムを25℃、60%RHの雰囲気中に保存し、作成直後、作成1日後、作成1週間後、作成1ヶ月後でそれぞれ寸法を測定し、作成直後との比較でその変化を調べた。作成直後のポリイミドフィルムに100mm角の正方形を描き、この正方形の変化(縦方向、横方向、斜め方向)を調べることで変化を調べた。

## 【実施例1】

ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを用い、ピロメリット酸二無水物218.1g(1mol)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200.2g(1mol)とをN, N-ジメチルアセトアミド溶媒中に溶解し、ポリアミック酸状態に合成した。このポリアミック酸溶液をエンドレスベルト上に乾燥膜厚で25 $\mu$ mになるように塗布し、エンドレスベルト上で100℃で5分加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。

## 【0020】

次に、この自己支持性を有するゲルフィルムをエンドレスベルトから剥離し、ピンにより



フィルムの両端を固定した。固定後、加熱炉内に搬送し、 $180^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $290^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $400^{\circ}\text{C} \times 3$ 分加熱処理した。この際、最初の3分はフィルム幅が0.7倍になるように順次小さくしていき、中間の3分はフィルム幅が1.5倍になるように順次大きくしていき、後半の3分はフィルム幅が1.0倍になるようにした。

#### 【0021】

このようにして得られたポリイミドフィルムの寸法安定性を調べた。結果は表1に示す通りであり、良好であった。

#### 【実施例2】

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとを用い、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 294.2 g (1 mol) とパラフェニレンジアミン 108.1 g (1 mol) とからなるポリイミドをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中に溶解し、ポリアミック酸状態に合成した。このポリアミック酸溶液に触媒として無水酢酸と $\beta$ -ピコリンとをそれぞれ0.5重量%ずつ加えた後にドラム上に乾燥膜厚で $12.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、キャストドラム上で $120^{\circ}\text{C}$ で3分加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。

#### 【0022】

次に、この自己支持性を有するゲルフィルムをキャストドラムから剥離し、ピンによりフィルムの両端を固定した。固定後、加熱炉内に搬送し、 $200^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $350^{\circ}\text{C} \times 6$ 分、 $500^{\circ}\text{C} \times 1$ 分加熱処理した。この際、最初の3分はフィルム幅が0.9倍になるように順次小さくしていき、中間の3分はフィルム幅が1.2倍になるように順次大きくしていき、後半の4分はフィルム幅が0.9倍になるように順次小さくしていった。

#### 【0023】

このようにして得られたポリイミドフィルムの寸法安定性を調べた。結果は表1に示す通りであり、良好であった。

#### 【実施例3】

ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物 109.1 g (0.5 mol)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147.1 g (0.5 mol)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 100.1 g (0.5 mol)、パラフェニレンジアミン 54.1 g (0.5 mol) とからなるポリイミドをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中に溶解し、ポリアミック酸状態に合成した。このポリアミック酸溶液に触媒として無水酢酸と $\beta$ -ピコリンとをそれぞれ0.3重量%ずつ加えた後にキャストドラム上に乾燥膜厚で $50\mu\text{m}$ になるように塗布し、ドラム上で $70^{\circ}\text{C}$ で2分加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。

#### 【0024】

次に、この自己支持性を有するゲルフィルムをキャストドラムから剥離し、ピンによりフィルムの両端を固定した。固定後、加熱炉内に搬送し、 $100^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $200^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $300^{\circ}\text{C} \times 2$ 分、 $400^{\circ}\text{C} \times 3$ 分、 $550^{\circ}\text{C} \times 1$ 分加熱処理した。この際、最初の4分はフィルム幅が0.7倍になるように順次小さく大きくしていき、中間の4分はフィルム幅が1.6倍になるように順次大きく小さくしていき、最後の4分はフィルム幅が1.0倍になるようにした。

#### 【0025】

このようにして得られたポリイミドフィルムの寸法安定性を調べた。結果は表1に示す通りであり、良好であった。

#### 【実施例4】

ピロメリット酸二無水物、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンを用い、ピロメリット酸二無水物 218.1 g (1 mol)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 100.1 g (0.5 mol)、パラフェニレンジアミン 54.1 g (0.5 mol) とからなるポリイミドをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中に溶解し、ポリアミック酸状態に合成した。このポリアミック酸溶液に触媒として無水酢酸と $\beta$ -ピ

コリンとをそれぞれ0.3重量%ずつ加えた後にキャストドラム上に乾燥膜厚で7.5 $\mu$ mになるように塗布し、ドラム上で70℃で1分加熱し、自己支持性を有するゲルフィルムを得た。

#### 【0026】

次に、この自己支持性を有するゲルフィルムをキャストドラムから剥離し、ピンによりフィルムの両端を固定した。固定後、加熱炉内に搬送し、100℃×2分、200℃×2分、300℃×2分、400℃×3分、500℃×2分、550℃×1分加熱処理した。この際、最初の4分はフィルム幅が0.8倍になるように順次小さくしていき、次の4分はフィルム幅が1.1倍になるように順次大きくしていき、最後の4分はフィルム幅が0.9倍になるように順次小さくしていった。

10

#### 【0027】

このようにして得られたポリイミドフィルムの寸法安定性を調べた。結果は表1に示す通りであり、良好であった。

#### 【比較例1】

実施例1において、フィルム幅変更の処理を行わない以外は、全て実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの寸法安定性、接着性を調べた。結果は表1に示す通りであり、寸法安定性が悪かった。

#### 【比較例2】

実施例2において、フィルム幅変更の処理を行わない以外は、全て実施例2と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの寸法安定性、接着性を調べた。結果は表1に示す通りであり、寸法安定性が悪かった。

20

#### 【比較例3】

実施例3において、フィルム幅変更の処理を行わない以外は、全て実施例3と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの寸法安定性、接着性を調べた。結果は表1に示す通りであり、寸法安定性が悪かった。

#### 【比較例4】

実施例4において、フィルム幅変更の処理を行わない以外は、全て実施例4と同様にしてポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの寸法安定性、接着性を調べた。結果は表1に示す通りであり、寸法安定性が悪かった。

#### 【0028】

30

#### 【表1】

表 1

|         | 寸 法 安 定 性 ( 作 成 直 後 か ら の 変 化 率 : 単 位 % ) |             |             |
|---------|---|-------------|-------------|
|         | 作 成 1 日 後                                 | 作 成 1 週 間 後 | 作 成 1 ヶ 月 後 |
| 実 施 例 1 | 0 . 0 0                                   | 0 . 0 0 4   | 0 . 0 0 4   |
| 実 施 例 2 | 0 . 0 0                                   | 0 . 0 0 3   | 0 . 0 0 4   |
| 実 施 例 3 | 0 . 0 0                                   | 0 . 0 0 2   | 0 . 0 0 3   |
| 実 施 例 4 | 0 . 0 0                                   | 0 . 0 0 1   | 0 . 0 0 2   |
| 比 較 例 1 | 0 . 0 2                                   | 0 . 0 3     | 0 . 0 5     |
| 比 較 例 2 | 0 . 0 2                                   | 0 . 0 3     | 0 . 0 5     |
| 比 較 例 3 | 0 . 0 2                                   | 0 . 0 3     | 0 . 0 5     |
| 比 較 例 4 | 0 . 0 2                                   | 0 . 0 2     | 0 . 0 5     |

40

#### 【0029】

50

**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明のポリイミドフィルムの製造方法によれば、製造時にフィルム幅を変更させているので、フィルムの歪みや異方性を解消し、かつ寸法安定性に優れたポリイミドフィルムを得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 8 L 79:08

F I

C 0 8 L 79:08

Z

テーマコード (参考)